10 月 October
2020, 63(10): 1276 - 1286
昆 虫 学 报
ACTA ENTOMOLOGICA SINICA
http://www.insect.org.cn
doi: 10.16380/j.kcxb.2020.10.013

纳米杀虫剂及其在农业害虫防治中的应用

张大侠[1], 潘寿贺[2], 白海秀[3], 杜 江[2], 刘 峰[2,*], 侯有明[1,*]

(1. 福建农林大学植物保护学院, 闽台作物有害生物生态防控国家重点实验室, 福州 350002;
2. 山东农业大学植物保护学院, 山东省高校农药毒理与应用技术重点实验室, 山东泰安 271018;
3. 山东医药技师学院, 山东泰安 271018)

摘要: 纳米技术在农业领域的应用受到极大关注,期望该技术可提高农药和肥料的利用率,提升应用效果。近年来,纳米技术在农业害虫防控方面取得了许多进展,为绿色农业、现代化农业、智能农业的发展奠定了基础。本文综述了纳米杀虫剂的应用优势和增效途径的研究现状。纳米杀虫剂的优势源于:纳米载体可能损伤害虫体壁造成失水或扰乱害虫的正常生理功能;功能化的纳米载体可实现靶向递药而提高药物利用率;纳米载体上功能基团的引入及其尺度效应,提高了杀虫剂在植物表面的粘附性及被植物吸收的性能;可运载核酸农药进入植物,进而调控植物或害虫的目标基因的表达。纳米杀虫剂虽表现出诸多优势,但仍有问题亟待研究:(1)植物吸收纳米杀虫剂依赖于颗粒尺度和载体种类,应根据应用场景选择适合的尺度和载体,在提高农药利用率的同时降低农药残留;(2)应结合纳米杀虫剂在自然环境中的降解、转移和富集行为及因载体差异而产生的影响,综合评价纳米杀虫剂的环境风险;(3)目前,大多数纳米杀虫剂的制备工艺过于复杂和精细而不适合工业化生产;(4)应制定纳米杀虫剂制剂的标准及环境风险评价准则,为农药登记提供依据。此外,纳米传感器在农业害虫监测中的应用也值得关注。

关键词: 纳米农药; 纳米技术; 靶向递药; 农药利用率; 环境风险

中图分类号: Q965.9 **文献标识码**: A **文章编号**: 0454-6296(2020)10-1276-11

Nanoinsecticides and their application in agricultural insect pest management

ZHANG Da-Xia[1], PAN Shou-He[2], BAI Hai-Xiu[3], DU Jiang[2], LIU Feng[2,*], HOU You-Ming[1,*]
(1. State Key Laboratory of Ecological Pest Control for Fujian and Taiwan Crops, College of Plant Protection, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Shandong Key Laboratory of Pesticide Toxicology & Application Technique, College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018, China; 3. Shandong Medicine Technician College, Tai'an, Shandong 271018, China)

Abstract: Nanotechnology has received great attention in the field of agriculture, and it is expected to improve the utilization rate and application effect of pesticides and fertilizers. In recent years, a number of experiments have been carried out to verify the potential for nanoinsecticides controlling agricultural insect pests and laid the foundation for the green agriculture, modern agriculture and intelligent agriculture. In this article, we reviewed the research status of the advantages of nanoinsecticides and the mechanisms of their synergistic effects. The advantages of nanoinsecticides lie in that: nanocarriers may damage the body wall, causing water loss or disturbing the normal physiological function of pests; the

基金项目: 山东省重点研发计划(2019GNC106099).
作者简介: 张大侠, 男, 1984 年 10 月生, 山东泰安人, 博士研究生, 研究方向为农药剂型研究与害虫防治, E-mail: daxia586@163.com
* 通讯作者 Corresponding authors, E-mail: ymhou@fafu.edu.cn; fliu@sdau.edu.cn
收稿日期 Received: 2020-03-06; 接受日期 Accepted: 2020-05-11

active ingredients can be delivered to the target position by the functionalized nanocarriers for improving utilization rate; the adhesion of insecticides on plant surface and their absorption by plants can be improved due to the functional groups and nanoscale effects of nanocarriers; and nucleic acid pesticides can be transported into plants by nanocarriers to regulate the expression of target genes in plants or pests. Although nanoinsecticides show many advantages, there are still some problems to be studied: (1) the uptake of nanoinsecticides by plants depends on the size and type of carrier, so suitable scales and carriers should be selected according to the application scenarios to improve the utilization rate of pesticides while reducing pesticide residues; (2) it is of great significance to comprehensively evaluate the environmental risks of nanoinsecticides by studying their degradation, transfer, and enrichment behavior in the environment as well as the influence caused by the difference in carriers; (3) at present, the preparation process of most of nanoinsecticides is too complex and sophisticated to be suitable for industrialization; and (4) the standard of nano-preparation and the evaluation criteria of environmental risks should be established to provide the basis for pesticide registration. In addition, the potential of nanosensors in agricultural pest monitoring is also worth attention.

Key words: Nanopesticide; nanotechnology; targeted delivery; pesticide utilization rate; environmental risk

害虫防治是农业生产过程中的重要环节，对保障国家粮食安全具有重要意义，而长期的低农药利用率导致杀虫剂的使用剂量越来越高，对生态环境和人类健康造成严重威胁，迫切需要新技术来克服这些问题。纳米技术出现后，人们寄希望于新技术能使杀虫剂的使用更高效、更安全。

纳米技术在物理学、生物学、医学、化学和工程学等学科已得到广泛应用。近年来，面对食品安全、环境压力、粮食短缺等多方面的压力，各国政府都希望在粮食增产的同时，投入更少的农药，提高环境和食品的安全性。在新化合物研发和投产难度不断加大的形势下，基于纳米技术开发的纳米农药具有的一系列特点使其在农业领域受到极大关注(Gomollón-Bel, 2019)。纳米农药是将具有杀虫、杀菌、除草作用的活性成分，通过物理、化学或物理化学等手段，使活性成分以纳米尺度存在于制剂中的农药形态。纳米农药的制剂形态主要包括 4 大类：纳米乳液、纳米悬浮剂、纳米微囊和纳米颗粒。载体是决定纳米农药性能的主要因素，通常是“软”纳米载体，如聚合物、固体脂质体，也有“硬”纳米载体，如二氧化硅纳米颗粒、碳纳米管、石墨烯等；大多数有效成分是有机物分子，也有一些以金、银、铜等无机物分子为活性成分。

近几年，国内外学者在利用纳米农药进行有害生物防治方面进行了大量研究，其中大多数是关于害虫的防治，其次是植物病害的防治；大多数研究集中在生物活性的测定(Liu *et al*., 2016; Wang AQ *et al*., 2018)，验证田间药效的研究较少。本文对纳米杀虫剂的应用优势、作用方式和途径、以及纳米杀虫剂与植物互作增强杀虫作用等方面的研究进展进行了综述，并从纳米杀虫剂潜在的环境风险、产业化面临的问题及验证田间应用效果的迫切性等角度对纳米杀虫剂的研究方向提出了见解，对纳米传感器在农业害虫防治中的应用潜力做了展望，以期为纳米技术在农业害虫防治中的发展提供参考。

1 纳米杀虫剂的应用优势

相比于常规杀虫剂，纳米化杀虫剂与之有相似或更高的活性(Anjali *et al*., 2010; Grillo *et al*., 2014; Saini *et al*., 2014; de Oliveira *et al*., 2015; Liu *et al*., 2015; Kah *et al*., 2018; Sabry and Ragaei, 2018)。可作为纳米杀虫剂活性成分的物质包括：有机农药(如阿维菌素、吡虫啉、氯虫苯甲酰胺等)，植物源农药(印楝素、香茅醇)，及核酸农药，此外，纳米金属和金属氧化物(金、银、铜)也具有杀虫活性；研究较多的害虫防治对象，包括鳞翅目害虫(Forim *et al*., 2013)、螨类(Peng *et al*., 2019)、蚊子(Murugan *et al*., 2015a, 2015b)和蜱虫(Marimuthu *et al*., 2011)。

目前，纳米杀虫剂被发掘的优势主要有：

(1)纳米杀虫剂的颗粒小、表面积大，提高了生物利用度。农药的覆盖程度对药效影响非常大，因为有害生物的定位或定殖位置存在不确定性，因此，

尽可能扩大杀虫剂在受保护植物上的覆盖面积,可提高有害生物接触药剂的几率(Luo *et al*., 2018)。

(2)纳米载体的负载提高了有效成分的稳定性,防止快速降解。如阿维菌素(Wang AQ *et al*., 2018; Wang GD *et al*., 2018)和高效氯氟氰菊酯(Liu *et al*., 2016)纳米制剂的研制。

(3)可提供响应型控释系统,活性成分可被pH值、氧化还原反应、酶、光、温度等因素触控释放。选择的触控因素应存在于农药应用环境中,且控释行为利于提高药效,目前应用较多的pH控释功能,是利用鳞翅目害虫中肠的碱性环境来控制释放(Gao *et al*., 2019);氧化还原反应和酶控制释放的功能也受到了关注(Kaziem *et al*., 2017; Guan *et al*., 2018)。

(4)纳米载体的尺度优势和表面结构多样性促进了植物对活性成分的吸收和转运而提高利用率。如利用糖基或氨基酸修饰的纳米载体可运载有机农药、植物源农药和核酸农药进入植物体(刘俊, 2005; Jia *et al*., 2017; Wang GD *et al*., 2018)。

(5)纳米技术可提高杀虫剂在植物叶片上的持效期,纳米尺度的颗粒很容易沉积并粘附在叶片的沟槽内,提高了杀虫剂的抗雨水冲刷能力;同时,载体材料的遮光作用也可提高活性成分的抗光解能力。Rao等(2018)利用此优势,以氢氧化镁纳米颗粒为载体将苏云金芽孢杆菌 *Bacillus thuringiensis* (Bt)活性蛋白在棉花叶片上的粘附性提高了59%,对棉铃虫 *Helicoverpa armigera* 的防效提高了75%。

图1显示了纳米杀虫剂在田间防治害虫的多种途径。纳米杀虫剂不仅可直接作用于害虫,还可被植物吸收传导而提高农药利用率,促进药物的分布,大大增加了害虫接触药剂的几率。纳米技术还为核酸农药提供了优秀的载体,通过调控寄主植物特定基因的表达,达到保护植物的目的。纳米传感器由于其超灵敏的特点,正在被用于组建害虫预警系统,实现精确施药,将大大减少农药用量。同时,杀虫剂被纳米载体负载后,其环境安全性和环境归趋也发生改变。可见,纳米杀虫剂在农业系统中可与多个维度的靶标互作以发挥其优势。

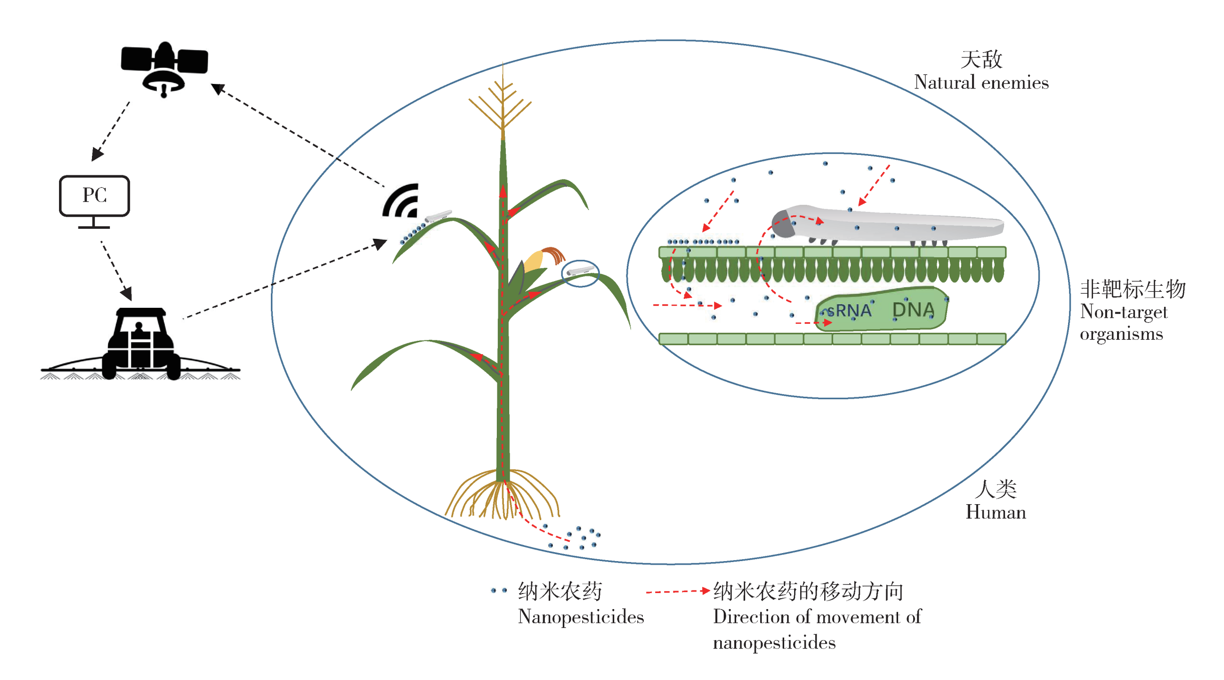


图1 在农业系统中利用纳米技术治理害虫的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of controlling insect pests with nanotechnologies in agricultural system

2 纳米杀虫剂的作用方式和途径

胃毒作用和触杀作用是杀虫剂引起致毒效应的主要方式,纳米杀虫剂同样依赖于这两种作用途径。本文将以这两种作用方式为主线,概括纳米化提高杀虫剂应用效果的机制。

2.1 纳米杀虫剂的载体可对害虫造成伤害

首先,尺度效应和表面电荷效应增加了纳米颗粒在虫体表面的粘附性能。粘附在虫体表面的纳米颗粒会损害昆虫体壁,对此报道最多的是纳米二氧化硅,虽然它在自然界中是惰性的,被美国食品和药

物管理局认为是一种生物相容的材料，但功能修饰后的二氧化硅纳米颗粒会对昆虫的角质层水屏障造成损害，导致昆虫表皮被破坏而失水干瘪死亡(Barik *et al*., 2008)。此外，二氧化硅可增加食物对害虫的口器和肠道的磨损，不仅会降低杀虫剂的适口性，还会降低昆虫的消化效率，该过程虽未导致害虫死亡，但会降低害虫的取食率和取食速度，从而降低危害(Hunt *et al*., 2008)。除物理损伤外，二氧化硅纳米颗粒在中肠中还会由于硅氧键的断裂而裂解成自由基粒子如 Si，SiO，Si^+ 或 SiO^-，破坏昆虫的组织器官(Forkpah *et al*., 2014)，分别利用聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)、溴化十六烷基三甲铵(CTAB)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对二氧化硅纳米颗粒进行表面亲水化修饰，均会增加其对昆虫体内的碳水化合物、蛋白质、脂质、几丁质酶和酚氧化酶的代谢活动的扰乱作用，进而提高二氧化硅的杀虫活性，降低棉铃虫的化蛹率和成虫羽化率，并导致部分蛹出现畸形(Ayoub *et al*., 2017)。此外，可用来构建纳米载体的纳米金属氧化物，如氧化锌、氧化铜和氧化钙纳米颗粒，当其进入虫体后，会引发生物体的应激反应，影响氨基酸、糖类、脂质、酚氧化酶等生理代谢，甚至破坏昆虫的肠道表皮细胞和角质层而导致害虫死亡(Ayoub *et al*., 2018)。

可见，纳米杀虫剂的载体本身可通过物理或化学作用影响昆虫的生理和代谢活性，因此有助于提高纳米杀虫剂的杀虫活性。此外，利用纳米颗粒的物理作用达到杀虫或抑虫效果，可避免害虫抗药性的产生，减少有机农药的使用，该部分内容值得进一步研究。

2.2　纳米杀虫剂可实现靶向递药而提高利用率

将昆虫的消化过程与农药靶向递药技术相结合，通过昆虫微环境中的特异因子对环境响应型载体的刺激，在目标部位特异性释放负载的活性分子，有助于提高有效成分的利用率。再者，害虫的天敌大多数不是植食性昆虫，通过昆虫微环境响应型功能将天敌昆虫与杀虫剂进行了有效隔离，可减少杀虫剂对天敌昆虫的伤害。

环境响应功能是控释载体赋予有效成分智能化释放的基础，已报道的有 pH 值、温度、光、酶、氧化还原反应等响应型控释功能。针对鳞翅目害虫重点关注昆虫中肠的碱性环境，开发 pH 值响应型控释系统。具有 pH 值响应功能并可用于构建纳米控释载体的材料或基团有羧甲基壳聚糖(Song *et al*., 2019)、偶氮键(Rosenbauer *et al*., 2010)和琥珀酰亚胺基(Hill *et al*., 2015)等。以聚柠檬酸为嵌段的聚乙二醇共聚物形成的三嵌段线性树枝状结构包封制备了纳米吡虫啉，其在 pH 10 条件下释放明显更快，相对于常规剂型纳米吡虫啉对桑绢野螟 *Diaphania pyloalis* 的活性提高了约 5 倍(Memarizadeh *et al*., 2014)。Peng 等(2019)以异佛尔酮二异氰酸酯和聚乙二醇为单体制备了 pH 值响应型丁氟螨酯聚氨酯纳米微囊，在田间条件下对柑桔全爪螨 *Panonychus citri* 的防效提高了 20% ~30%。

咀嚼式口器昆虫的唾液腺和中肠中存在的 α-淀粉酶可以分解淀粉中的 α-1，4 糖苷键，从而生物降解淀粉，以此来控制药物的集中释放，提高药物利用率。Kaziem 等(2017，2018)将 α-环糊精接枝到空心介孔二氧化硅表面制备了对 α-淀粉酶有响应特性的纳米载体，并分别负载了氯虫苯甲酰胺和阿维菌素，提高了有效成分的耐光和耐热性能，持效性试验证明该控释体系将有效成分对小菜蛾 *Plutella xylostella* 的防效提高了 30% ~40%。此外，氧化还原反应响应机制是利用生物体内存在的谷胱甘肽作为刺激因素，来降解载体骨架内的二硫键，造成载体裂解而释放负载的药物，二硫键可结合到纳米二氧化硅和聚氨酯等载体上形成响应型载体(Yi *et al*., 2015；Guan *et al*., 2018)。Liang 等(2020)将羧基改造的淀粉桥接到含二硫键的二氧化硅纳米颗粒上获得了对氧化还原反应和 α-淀粉酶双重响应的纳米载体，并成功负载了阿维菌素，该纳米体系对小菜蛾的防治效果比阿维菌素乳油高约 30%。

2.3　纳米技术提高了天敌的捕食率

利用天敌进行生物防治是一种理想的防治措施，而纳米杀虫剂可促进天敌的捕食作用，如：非常低剂量(1 ~3 mg/L)的金纳米颗粒和银纳米颗粒负载的植物源杀虫剂的处理，会促进鱼类、蜻蜓和桡足类等天敌对几类蚊子(按蚊 *Anopheles*，伊蚊 *Aedes* 和库蚊 *Culex*)幼虫的捕食(Murugan *et al*., 2015a，2015b；Benelli *et al*., 2016)。与常规植物源杀虫剂相比，香茅醇-金纳米粒子、印楝素-银纳米粒子不仅对埃及伊蚊 *Aedes aegypti* 幼虫的毒力提高了约 10 ~30 倍，还提高了天敌(翘足类 *Mesocyclops aspericornis*)对蚊子幼虫的捕食率约 20%(Chandramohan *et al*., 2015；Murugan *et al*., 2015a)。

纳米杀虫剂与天敌配合使用的应用较少，但应注意天敌生物接触到纳米杀虫剂处理过的害虫是否会引发后续的副作用。农药对非靶标生物的影响是评价甚至决定其是否能继续使用的重要标准。

Murugan 等(2016)发现碳纳米颗粒浓度大于 25 mg/L 就可能对鱼的红细胞造成损伤。Chandramohan 等(2015)也发现印楝素银纳米颗粒会影响鱼的红细胞。但是,药物粒径减少并不完全意味着毒性的增强,如:高效氯氟氰菊酯壳聚糖纳米微囊纳米粒径的样品与微米粒径的样品对斑马鱼 *Danio rerio* 的毒性并没有差异(Meredith *et al.*, 2016)。提高杀虫剂对有害生物防效的同时,不降低其对环境生物的安全性是剂型优化和精准用药的目标。因此,在自然环境中评价纳米颗粒对天敌昆虫及其他非靶标生物的安全性是必要的,这方面的研究还十分缺乏。

2.4 纳米技术与生物技术结合调控基因表达

近年来,利用纳米技术递送生物分子来控制害虫成为研究热点。RNA 干扰技术因其高度的序列依赖性而被认为是一种新的、安全的害虫防治策略(王治文等, 2019),研究证明蚊子的幼虫取食由壳聚糖纳米颗粒负载的 dsRNA 后,dsRNA 可在幼虫体内表达,并特异性地干扰昆虫的系统发育(Zhang *et al.*, 2010; Mysore *et al.*, 2014)。针对 dsRNA 在植物体外施用不稳定及系统性递送差的问题,纳米技术被采用且表现出应用潜力。Yan 等(2019)以阳离子型的聚氨基酸为载体构建了 dsRNA 纳米递药系统并用于防治大豆蚜 *Aphis glycines*,发现纳米载体负载使 dsRNA 在大豆蚜体壁上的渗透能力提高了 3~4 倍,对目标基因的沉默效率达到 58% ~87%,点滴和喷雾两种施药方法对大豆蚜的防效均在 78% 以上。

利用纳米载体运送 DNA 有望部分替代转基因作物的功能。碳纳米管负载的 DNA 可穿透植物的细胞壁和细胞膜,并获得蛋白瞬时表达(Demirer *et al.*, 2019; Kwak *et al.*, 2019)。多聚赖氨酸淀粉纳米粒子(刘俊, 2005)、硫化锌和二氧化硅纳米载体(李鲁华, 2012)也可实现类似的功能。赵翔(2015)以磁性纳米颗粒为载体,将 BtΔα-Cpti 融合抗虫基因整合进入棉花基因组,并实现了抗虫蛋白的高效表达,还发现该基因在后代植株中可稳定遗传。DNA 不仅可作为核酸农药的生物分子,还可被用作载体运送其他生物分子。DNA 可构建纳米结构在动物体内递送药物(Li *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2015),还可构建 10 nm 的多种形状的结构,有效负载 dsRNA 后穿透植物的细胞壁和细胞膜,防止 dsRNA 在细胞内被降解,并最终沉默植物的靶标基因(Zhang *et al.*, 2019)。可见,纳米技术和生物技术结合在防治农业害虫方面的应用潜力巨大。

3 纳米杀虫剂与植物互作增强杀虫作用

农药施用后,大部分农药不会直接沉积到虫体表面,而是害虫在载药的植物体上爬行或取食产生致毒作用。因此,农药在植物体上的行为对其应用效果影响很大。

3.1 纳米载体负载可提高杀虫剂在植物表面的利用率

粒径是影响农药生物活性的重要参数,粒径减小有利于提高药剂在植物上的分布面积,增加害虫接触药物的概率,提高药物在植物表面和虫体上的粘附性能(Luo *et al.*, 2018)。药物粒子越小,覆盖面积越大,若将纳米颗粒近似成球体,直径由 1 μm 缩小为 100 nm 时,颗粒数量增加了 1 000 倍,表面积扩大了 100 倍。因此,纳米化可明显地提高害虫接触药物的概率,提高药效。

沉积在植物表面的药物因雨水和光照等不利因素导致损耗或分解,因此,药物在叶面上的抗雨水冲刷和抗光解性能的提升也有利于提高杀虫剂的利用率。利用纳米载体负载提高药物光稳定性的研究比较多,如:Song 等(2019)利用羧甲基壳聚糖修饰的纳米碳为载体负载了易光解的甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(甲维盐),结果发现,纳米载体负载后甲维盐在紫外光照下半衰期延长了约 200 倍,药后 14 d 对玉米粘虫 *Mythimna separata* 的防效提高了约 50%。纳米技术提高药物在叶片上的粘附性能主要有以下途径:(1)纳米粒径的药物容易沉积在叶片表面的沟槽内(Zhao *et al.*, 2019);(2)纳米颗粒所带电荷促进其被植物体吸附(Bombo *et al.*, 2019);(3)粘附性材料修饰增加纳米颗粒的粘附性(Jia *et al.*, 2014)。药剂持留性能的提升对叶部害虫的防治具有重要意义。

3.2 纳米杀虫剂更容易被植物吸收利用

农药被植物吸收,不仅可促进农药的分布,还可防治隐藏在植物组织内部的害虫,及刺吸式口器等取食植物汁液的害虫。传统制剂中药物被植物吸收主要依赖于药物本身的分子特性,而纳米技术则可以增强植物对杀虫剂的吸收和输导。纳米颗粒可通过叶片或根系进入植物,借助蒸腾作用携带药物实现转移(Prasad *et al.*, 2017; Bombo *et al.*, 2019)。纳米颗粒主要通过气孔和毛状体的基部进入叶肉,然后转移到各组织,由于植物细胞壁带负电荷,所以带负电荷的纳米颗粒容易在叶肉中渗透移动

(Eichert *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2012; Nguyen *et al.*, 2014);根系会释放粘液和带有电荷的氨基酸或有机酸,纳米颗粒通过表面性能与根系之间存在粘附性能、静电吸附和亲和作用,导致纳米颗粒容易吸附在根系表面(Ma *et al.*, 2010; Rico *et al.*, 2011; Remédios *et al.*, 2012)。根系吸收纳米颗粒通过皮层和中柱鞘到达木质部,该过程取决于细胞壁孔径、纳米颗粒大小和纳米颗粒的表面性能(Nair *et al.*, 2010; Du *et al.*, 2017)。纳米粒子在植物体内传导的研究大多是关于金属纳米粒子、碳纳米粒子的(粒径一般小于 100 nm),关于以聚合物为载体的纳米杀虫剂的植物传导研究相对较少(Tong *et al.*, 2017),可能是由于此类纳米颗粒的粒径相对较大(一般为 100 ~ 800 nm),不易在植物体内传导。

对载体进行功能化修饰有利于提高药物在植物体内的输导作用。Xie 等(2016)以甘氨酸为载体,并使甘氨酸与氟虫腈发生共轭,发现该共轭聚合物可诱导植物体内甘氨酸转运蛋白的过表达,因而提高氟虫腈在蓖麻体内的输导作用。该研究利用了氨基酸转运蛋白对氨基酸的识别和转运功能。Wang GD 等(2018)将该技术应用到纳米聚合物载体的构建上,通过将阿维菌素包裹在甘氨酸修饰的甲酯聚丁二酰亚胺纳米粒内,实现了药物在植物体内的传导,明显提高了对小菜蛾的防效。

充分利用植物对纳米杀虫剂的输导作用,促进药物在植株体内均匀分布,对防治隐蔽性和移动性较强的害虫,如对防治蓟马、跳甲、粉虱等害虫的应用潜力很大,这方面的应用研究还有待加强。同时也应注意作为外源物质的纳米颗粒进入植物体内可能促进或抑制植物的生长,这种影响与纳米颗粒和植物种类都有关系,如:甘氨酸-甲酯聚丁二酰亚胺纳米颗粒可促进水稻植株的生长(Wang GD *et al.*, 2018),而氧化铜纳米颗粒会减弱水稻的根长、长势和光合作用(da Costa and Sharma, 2016),毒性依赖于植物的种类、生长条件、暴露时间以及粒子的大小和浓度(Karlsson *et al.*, 2009);氧化铜纳米颗粒抑制转 *Bt* 基因作物生长的同时也会促进抗虫蛋白的表达(Van *et al.*, 2016; Katsumiti *et al.*, 2018)。因此,选择载体时应综合考虑应用效果及对作物的安全性。

4　小结与展望

4.1　纳米杀虫剂在植物体内的传导性能应被合理利用

纳米杀虫剂可被植物的根、叶吸收,并在体内累积和传导,这一特点有利于提高农药的利用率,特别是有利于农药进入植株体内,有效控制刺吸式害虫和植物病害。根系吸收是纳米颗粒进入植物体的主要途径,被吸收的纳米颗粒,可能会借助蒸腾作用向上传导到地上部分(Lin *et al.*, 2009; Nair *et al.*, 2010),这一途径可改变某些农药的使用方式,即通过地下施药防治地上害虫。关于叶片吸收纳米农药的研究较少,纳米农药可通过叶片上的气孔和毛状体的基部进入,这些颗粒可在胞间连丝中移动也可能进入叶肉细胞,主要由颗粒的粒径决定,一般来说,小于 20 nm 的纳米颗粒才能穿过细胞壁进入植物细胞(Navarro *et al.*, 2008; Bombo *et al.*, 2019)。目前还未见到由地上部分向根部运输纳米颗粒的报道。

这一特点是否会导致纳米杀虫剂的残留甚至在植物中遗传(Lin *et al.*, 2009; 倪洪涛等, 2019)应引起足够的重视。因此,在掌握纳米载体性能的基础上,选择适合的载体类型以对应作物和应用场所非常关键。

4.2　评价纳米杀虫剂的环境风险非常必要

纳米制剂可缓慢释放移动性太强或不稳定的有效成分,通常释放速度会减慢 4 倍左右,也有特殊情况,如:聚乙二醇类聚合物负载吡虫啉得到的纳米体系在水中的释放速度减慢了上百倍(Adak *et al.*, 2012)。对于具有控释功能的纳米药物,需在较长的期限内评价其性能。但室内的释放试验一般是在有机溶剂或有机溶剂与水的混合物中进行,此条件无法替代田间的释放。由于田间条件的复杂性和不可重复性,评价药物在自然环境下的释放特性是非常困难的,只能通过光解作用、生物活性的变化、土壤降解等试验(Zhang *et al.*, 2016),来间接地研究纳米制剂的释放规律。

载体的环境安全性也应受到重视。纳米杀虫剂常用载体如纳米二氧化硅、纳米碳以及金属纳米颗粒在自然环境中的降解、转移、富集等行为,都可能对环境生物的生存造成威胁(Jiang *et al.*, 2015; Murugan *et al.*, 2016)。已有研究表明,碳纳米管、纳米银、纳米氧化锌都会对鱼类产生急性毒性或富集在鱼体的内脏,甚至影响鱼类的生殖,对藻类、大型溞等水生生物也存在负面影响(Smith *et al.*, 2007; Usenko *et al.*, 2008; Jang *et al.*, 2014)。金属纳米颗粒可能降低细胞膜的通透性,导致细胞功能丧失和细胞死亡;Rai 等(2009)认为可能是由于纳米银与细胞内的蛋白质中的硫或 DNA 中的磷结合,

导致细胞器和酶的快速变性；Amro 等（2000）则认为可能是由于银离子影响了细胞膜上的多糖和蛋白质的功能。因此，在选择纳米载体时应考虑载体的生态安全性及环境归趋。值得注意的是，上述纳米粒子对生物的毒性影响都存在剂量-效应关系，而且纳米材料与实际环境中的其他物质相互作用表现出来的环境效应才是更应受到关注的问题。

与常规尺度杀虫剂不同，纳米杀虫剂的性能（如毒性、吸收、生物利用度）取决于包括化学成分在内的许多变量，如载体材料、粒径分布、纳米颗粒浓度、电位电势等。纳米杀虫剂可能由于减少农药用量而降低对环境的危害，另一方面，纳米杀虫剂在田间大量应用，也可能导致新的水体和土壤污染，目前还没有一项综合研究来评估纳米杀虫剂的环境行为。考虑到纳米杀虫剂的环境行为和致毒过程可能不同于传统杀虫剂，有必要对纳米杀虫剂开展新的或更精细的风险评估。

4.3 纳米杀虫剂的产业化难度大

纳米杀虫剂的应用难度主要体现在以下几方面：

（1）工业化生产难度大。目前研究和利用最多的是纳米二氧化硅载体，尽管在合成、修饰、活性研究等方面取得了重大进展，但大多数制备过程过于精细，导致很难实现大规模的工业化生产（Ayoub *et al*., 2017），其他制备纳米农药的工艺大都存在同样的问题。因此，亟需开发适合工业化的生产工艺。近年来，病毒颗粒作为纳米农药的载体表现出一定的应用潜力。研究者利用植物病毒红三叶草坏死花叶病毒（red clover necrotic mosaic virus, RCNMV），烟草轻型绿花叶病毒（tobacco mild green mosaic virus, TMGMV），豇豆花叶病毒（cowpea mosaic virus, CPMV）和酸浆花叶病毒（physalis mosaic virus, PhMV）负载了阿维菌素、结晶紫和荧光染料 Cyanine 5，以此来提高有机物在土壤中的移动能力（Cao *et al*., 2015; Chariou and Steinmetz, 2017; Chariou *et al*., 2019）。其中，TMGMV 已获得美国国家环境保护局（United States Environmental Protection Agency, USEPA）批准由 BioProdex 工业化生产，并在佛罗里达州作为一种除草剂商品（Solvinix）使用（Charudattan and Hiebert, 2007; Charudattan *et al*., 2009），在 311 个物种的 435 种植物上进行了 Solvinix 的安全性测试，其中只有 8% 的植物被杀死（Charudattan and Hiebert, 2007）。可见，一方面植物病毒存在危害农作物的危险，但同时也发现该病毒载体可用于更多的植物，通过验证病毒和宿主之间的选择性，证明了病毒颗粒作为载体在农业上应用的可行性。

（2）企业推广纳米杀虫剂的动力小。目前，纳米杀虫剂在设备投入、生产成本及药效方面和常规剂型综合比较，优势不明显。

（3）获得正式登记还存在一些困难。如：没有正式的剂型名称，缺少专门的环境评价准则等。

（4）相关标准还不健全。纳米材料是指在三维空间中至少有一个维度上小于 100 nm 的颗粒，而欧盟定义纳米农药制剂中 50% 的颗粒必须小于 100 nm，才属于纳米农药的范畴。因此，需要根据我国的国情，针对纳米农药的尺寸等参数制定适合的标准。

4.4 需开展更多的田间验证试验

在纳米杀虫剂的配方开发研究中，将纳米杀虫剂与相同有效成分的传统剂型进行药效比较，对评价新制剂的应用性能和推广价值至关重要。对于具有控制有效成分释放性能的产品，则需在更长的期限内对药剂进行评估（Ao *et al*., 2013; Wibowo *et al*., 2014）。目前，纳米农药的研究大多数都集中在配方筛选、实验室制备及室内测试，进行田间试验应用得较少；纳米杀虫剂的防治对象大多是鳞翅目害虫、蚊子，对其他害虫的应用潜力还有待开发。因此，迫切需要在农田环境中评价纳米制剂的性能及其对环境生态的影响。

4.5 纳米传感器在农业害虫的监测中具有应用潜力

虫害的防治策略是以防为主，在虫害发生初期采取措施非常关键，应尽早准确地发现害虫，在时间和空间上进行精确施药。尤其昆虫是病毒的重要传播媒介，尽早防治非常关键。然而，这一点很难做到，因为气候等因素，农民很难把握虫害的发生规律，当看出危害时，虫情已经严重了。

纳米传感器用于农业害虫的监测有希望成为一种新的农业管理手段。在农田遍布传感器，对作物正在遭受的危害进行预警，可帮助农民精确掌握农田每个部分的作物生长情况，远程监测农作物害虫或其他不利因素的影响，纳米传感器将连接到北斗系统或 GPS 系统进行实时观测，从而帮助农民做出最佳决策（Chen and Yada, 2011; Baker *et al*., 2017），该体系有助于实现“精准农业”和“智能农业”。该技术被提出后受到广泛关注，但到目前为止仍未有系统的研究或成熟的产品问世。

该技术主要由昆虫识别系统、计算机系统、全球

卫星定位系统和遥感设备组成，而该技术最大的难点在于昆虫的准确识别，需考虑到传感器的特异性、灵敏度和稳定性。纳米传感器灵敏度高、速度快，已被用于检测不健康和健康状态下的差异蛋白产量，来监测谷物霉变产生的化学物质（Mousavi and Rezaei, 2011）。将昆虫的生物学特征结合到纳米传感器中，将有助于增加传感器的敏感性和特异性。昆虫信息素影响着昆虫的飞行、定位、交配等行为，且具有一定的特异性，针对昆虫信息素进行监测，具有一定的可行性。Steffens 等（2014）利用昆虫触角传感器技术，以聚苯胺纳米纤维结构作为受体可检测到空气中微量的蜜蜂信息素 2-庚酮，并证明了该系统对其他挥发物具有特异性，作者认为该传感技术可用于农田害虫的监测和治理。如何把对底物和昆虫信息素的结合转换成电磁信号，进而组建完整的农业传感器系统，还需进一步研究。

该技术应用于农田系统，将通过及早控制减少病虫害发生，相比于传统施药方式大大减少农药用量（Ghormade *et al.*, 2011）。基于纳米技术的农业传感器系统仍处于基础研究阶段，虽未完全实现，但纳米技术支持的微型传感器和监测系统将对未来的精准农业产生重大影响。

纳米技术在农业害虫防治领域表现出巨大的应用潜力，其在提高杀虫剂的活性和利用率方面优势明显，特别是纳米杀虫剂在作物表面的持留行为和易被植物吸收的性能有助于提高其对农业害虫的防治效果；近年来，与生物技术相结合的纳米递药系统在防治农业害虫中的表现令人瞩目。纳米技术在农业上的应用仍处于起步阶段，大部分研究仅在实验室阶段，由于生产成本、工艺、设备等因素的限制，距大规模应用还有一定距离。评价纳米材料的环境安全性是非常重要的，材料种类、粒径大小和应用环境差异，都会影响其性能。因此，选择无毒、生物相容性好、易降解的材料作为纳米农药的载体非常必要。纳米技术有潜力降低农药对环境和人类健康的影响，为粮食安全做出贡献，使未来农业更具可持续性。

参考文献（References）

Adak T, Kumar J, Shakil NA, Walia S, 2012. Development of controlled release formulations of imidacloprid employing novel nano-ranged amphiphilic polymers. *J. Environ. Sci. Health B*, 47(3): 217–225.

Amro NA, Kotra LP, Wadu-Mesthrige K, Bulychev A, Mobashery S, Liu GY, 2000. High-resolution atomic force microscopy studies of the *Escherichia coli* outer membrane: structural basis for permeability. *Langmuir*, 16(6): 2789–2796.

Anjali CH, Khan SS, Margulis-Goshen K, Magdassi S, Mukherjee A, Chandrasekaran N, 2010. Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 73(8): 1932–1936.

Ao MM, Zhu YC, He S, Li DG, Li PL, Li JQ, Cao YS, 2013. Preparation and characterization of 1-naphthylacetic acid-silica conjugated nanospheres for enhancement of controlled-release performance. *Nanotechnology*, 24(3): 35601–35601.

Ayoub HA, Khairy M, Elsaid S, Rashwan FA, Abdel-Hafez HF, 2018. Pesticidal activity of nanostructured metal oxides for generation of alternative pesticide formulations. *J. Agric. Food Chem.*, 66(22): 5491–5498.

Ayoub HA, Khairy M, Rashwan FA, Abdel-Hafez HF, 2017. Synthesis and characterization of silica nanostructures for cotton leaf worm control. *J. Nanostruct. Chem.*, 7(2): 91–100.

Baker S, Volova T, Prudnikova SV, Satishd S, Prasad MNN, 2017. Nanoagroparticles emerging trends and future prospect in modern agriculture system. *Environ. Toxicol. Phar.*, 53: 10–17.

Barik TK, Sahu B, Swain V, 2008. Nanosilica – From medicine to pest control. *Parasitol. Res.*, 103(2): e253.

Benelli G, Lo Iacono A, Canale A, Mehlhorn H, 2016. Mosquito vectors and the spread of cancer: an overlooked connection? *Parasitol. Res.*, 115(6): 2131–2137.

Bombo AB, Pereira AES, Lusa MG, de Medeiros Oliveira E, de Oliveira JL, Campos EVR, de Jesus MB, Oliveira HC, Fraceto LF, Mayer JLS, 2019. A mechanistic view of interactions of a nanoherbicide with target organism. *J. Agric. Food Chem.*, 67(16): 4453–4462.

Cao J, Guenther RH, Sit TL, Lommel SA, Opperman CH, Willoughby JA, 2015. Development of abamectin loaded plant virus nanoparticles for efficacious plant parasitic nematode control. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(18): 9546–9553.

Chandramohan B, Murugan K, Panneerselvam C, Madhiyazhagan P, Chandirasekar R, Dinesh D, Kumar PM, Kovendan K, Suresh U, Subramaniam J, Rajaganesh R, Aziz AT, Syuhei B, Alsalhi MS, Devanesan S, Nicoletti M, Wei H, Benelli G, 2015. Characterization and mosquitocidal potential of neem cake-synthesized silver nanoparticles: genotoxicity and impact on predation efficiency of mosquito natural enemies. *Parasitol. Res.*, 115(3): 1015–1025.

Chariou PL, Dogan AB, Welsh AG, Saidel GM, Baskaran H, Steinmetz NF, 2019. Soil mobility of synthetic and virus-based model nanopesticides. *Nat. Nanotechnol.*, 14(7): 712–718.

Chariou PL, Steinmetz NF, 2017. Delivery of pesticides to plant parasitic nematodes using tobacco mild green mosaic virus as a nanocarrier. *ACS Nano*, 11(5): 4719–4730.

Charudattan R, Hiebert E, 2007. A plant virus as a bioherbicide for tropical soda apple, *Solanum viarum*. *Outlooks Pest Manag.*, 18(4): 167–171.

Charudattan R, Pettersen MS, Hiebert E, 2009. Use of tobacco mild green mosaic virus (TMGMV) mediated lethal hypersensitive response (HR) as a novel method of weed control. Patent US 7494955.

Chen H, Yada R, 2011. Nanotechnologies in agriculture: new tools for sustainable development. *Trends Food Sci. Tech.*, 22: 585 –594.

da Costa MVJ, Sharma PK, 2016. Effect of copper oxide nanoparticles on growth, morphology, photosynthesis, and antioxidant response in *Oryza sativa*. *Photosynthetica*, 54(1): 110 –119.

de Oliveira JL, Campos EVR, da Silva CMG, Pasquoto T, Lima R, Fraceto LF, 2015. Solid lipid nanoparticles co-loaded with simazine and atrazine: preparation, characterization, and evaluation of herbicidal activity. *J. Agric. Food Chem.*, 63(2): 422 –432.

Demirer GS, Zhang H, Matos JL, Goh NS, Cunningham FJ, Sung YH, Chang R, Aditham AJ, Chio L, Cho MJ, Staskawicz B, Landry MP, 2019. High aspect ratio nanomaterials enable delivery of functional genetic material without DNA integration in mature plants. *Nat. Nanotechnol.*, 14(5): 456 –464.

Du WC, Tan WJ, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL, Ji R, Yin Y, Guo HY, 2017. Interaction of metal oxide nanoparticles with higher terrestrial plants: physiological and biochemical aspects. *Plant Physiol. Biochem.*, 110: 210 –225.

Eichert T, Kurtz A, Steiner U, Goldbach HE, 2008. Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles. *Physiol. Plant.*, 134(1): 151 –160.

Forim MR, Costa ES, da Silva Maria Fátima das GF, Fernandes JB, Mondego JM, Junior ALB, 2013. Development of a new method to prepare nano-/microparticles loaded with extracts of *Azadirachta indica*, their characterization and use in controlling *Plutella xylostella*. *J. Agric. Food Chem.*, 61(38): 9131 –9139.

Forkpah C, Dixon LR, Fahrbach SE, Rueppell O, 2014. Xenobiotic effects on intestinal stem cell proliferation in adult honey bee (*Apis mellifera* L.) workers. *PLoS ONE*, 9(3): e91180.

Gao YH, Zhang YH, He S, Xiao YA, Qin XY, Zhang Y, Li DL, Ma HJ, You H, Li JH, 2019. Fabrication of a hollow mesoporous silica hybrid to improve the targeting of a pesticide. *Chem. Eng. J.*, 364: 361 –369.

Ghormade V, Deshpande MV, Paknikar KM, 2011. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnol. Adv.*, 29(6): 792 –803.

Gomollón-Bel F, 2019. Ten chemical innovations that will change our world: IUPAC identifies emerging technologies in chemistry with potential to make our planet more sustainable. *Chem. Int.*, 41(2): 12 –17.

Grillo R, Pereira AES, Nishisaka CS, Lima R, Oehlke K, Greiner R, Fraceto LF, 2014. Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control. *J. Hazard. Mater.*, 278: 163 –171.

Guan W, Zhang W, Tang L, Wang Y, Cui H, 2018. Fabrication of novel avermectin nanoemulsion using a polyurethane emulsifier with cleavable disulfide bonds. *J. Agric. Food Chem.*, 66(26): 6569 –6577.

Hill MR, MacKrell, EJ, Forsthoefel CP, Jensen SP, Chen MS, Moore GA, He ZL, Sumerlin BS, 2015. Biodegradable and pH-responsive nanoparticles designed for site-specific delivery in agriculture. *Biomacromolecules*, 16(4): 1276 –1282.

Hunt JW, Dean AP, Webster RE, Johnson GN, Ennos AR, 2008. A novel mechanism by which silica defends grasses against herbivory. *Ann. Bot.*, 102(4): 653 –656.

Jang MH, Kim WK, Lee SK, Henry TB, Park JW, 2014. Uptake, tissue distribution, and depuration of total silver in common carp (*Cyprinus carpio*) after aqueous exposure to silver nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.*, 48(19): 11568 –11574.

Jia JL, Jin XY, Zhu L, Liang WL, Wang GD, Zheng F, Wu XZ, Xu HH, 2017. Enhanced intracellular uptake *in vitro* by glucose functionalized nanopesticides. *New J. Chem.*, 41(19): 11398 –11404.

Jia X, Sheng WB, Li W, Tong YB, Liu ZY, Zhou F, 2014. Adhesive polydopamine coated avermectin microcapsules for prolonging foliar pesticide retention. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(22): 19552 –19558.

Jiang XM, Miclǎus T, Wang LM, Foldbjerg R, Sutherland DS, Autrup H, Chen CY, Beer C, 2015. Fast intracellular dissolution and persistent cellular uptake of silver nanoparticles in CHO-K1 cells: implication for cytotoxicity. *Nanotoxicology*, 9(2): 181 –189.

Kah M, Kookana RS, Gogos A, Bucheli TD, 2018. A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nat. Nanotechnol.*, 13(8): 677 –684.

Karlsson HL, Gustafsson J, Cronholm P, Möller L, 2009. Size-dependent toxicity of metal oxide particles – A comparison between nano- and micrometer size. *Toxicol. Lett.*, 188(2): 112 –118.

Katsumiti A, Thorley AJ, Arostegui I, Reip P, Valsami-Jones E, Tetley TD, Cajaraville MP, 2018. Cytotoxicity and cellular mechanisms of toxicity of CuO NPs in mussel cells *in vitro* and comparative sensitivity with human cells. *Toxicol. in Vitro*, 48: 146 –158.

Kaziem AE, Gao YH, He S, Li JH, 2017. Synthesis and insecticidal activity of enzyme-triggered functionalized hollow mesoporous silica for controlled release. *J. Agric. Food Chem.*, 65(36): 7854 –7864.

Kaziem AE, Gao YH, Zhang Y, Qin XY, Xiao YA, Zhang YH, You H, Li JH, He S, 2018. α-Amylase triggered carriers based on cyclodextrin anchored hollow mesoporous silica for enhancing insecticidal activity of avermectin against *Plutella xylostella*. *J. Hazard. Mater.*, 359: 213 –221.

Kwak SY, Lew TTS, Sweeney CJ, Koman VB, Wong MH, Bohmert-Tatarev K, Snell KD, Seo JS, Chua NH, Strano MS, 2019. Chloroplast-selective gene delivery and expression in planta using chitosan-complexed single-walled carbon nanotube carriers. *Nat. Nanotechnol.*, 14(5): 447 –455.

Li J, Fan CH, Pei H, Shi JY, Huang Q, 2013. Smart drug delivery nanocarriers with self-assembled DNA nanostructures. *Adv. Mater.*, 25(32): 4386 –4396.

Li LH, 2012. Nanoparticles Mediate the Stable Expression of Exogenous

Genes in Plants. MSc Thesis, Jilin Agricultural University, Jilin. [李鲁华, 2012. 纳米粒子介导外源基因在植物中的稳定表达. 吉林：吉林农业大学硕士学位论文]

Liang Y, Gao YH, Wang WC, Dong HQ, Tang R, Yang JL, Niu JF, Zhou ZY, Jiang N, Cao YS, 2020. Fabrication of smart stimuli-responsive mesoporous organosilica nanovehicles for targeted pesticide delivery. *J. Hazard. Mater.*, 389: 122075.

Lin SJ, Reppert J, Hu Q, Hudson JS, Reid ML, Ratnikova TA, Rao AM, Luo H, Ke PC, 2009. Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants. *Small*, 5(10): 1128 – 1132.

Liu BX, Wang Y, Yang F, Wang X, Shen H, Cui HX, Wu DC, 2016. Construction of a controlled-release delivery system for pesticides using biodegradable PLA-based microcapsules. *Colloids Surf. B Biointer.*, 144: 38 – 45.

Liu J, 2005. Study on Plant Transgene and Its Detection Based on Nanoparticles. PhD Dissertation, Hunan University, Changsha. [刘俊, 2005. 基于纳米颗粒的植物转基因及其检测研究. 长沙：湖南大学博士学位论文]

Liu XX, He BC, Xu ZJ, Yin MZ, Yang WT, Zhang HJ, Cao JJ, Shen J, 2015. A functionalized fluorescent dendrimer as a pesticide nanocarrier: application in pest control. *Nanoscale*, 7(2): 445 – 449.

Luo J, Huang XP, Jing TF, Zhang DX, Li BX, Liu F, 2018. Analysis of particle size regulating the insecticidal efficacy of phoxim polyurethane microcapsules on leaves. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6(12): 17194 – 17203.

Ma X, Geiser-Lee J, Deng Y, Kolmakov A, 2010. Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: phytotoxicity, uptake and accumulation. *Sci. Total Environ.*, 408(16): 3053 – 3061.

Marimuthu S, Rahuman AA, Rajakumar G, Santhoshkumar T, Kirthi AV, Jayaseelan C, Bagavan A, Zahir AA, Elango G, Kamaraj C, 2011. Evaluation of green synthesized silver nanoparticles against parasites. *Parasitol. Res.*, 108(6): 1541 – 1549.

Memarizadeh N, Ghadamyari M, Adeli M, Talebi K, 2014. Preparation, characterization and efficiency of nanoencapsulated imidacloprid under laboratory conditions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 107: 77 – 83.

Meredith AN, Harper B, Harper SL, 2016. The influence of size on the toxicity of an encapsulated pesticide: a comparison of micron- and nano-sized capsules. *Environ. Int.*, 86: 68 – 74.

Mousavi SR, Rezaei M, 2011. Nanotechnology in agriculture and food production. *J. Appl. Environ. Biol. Sci.*, 1(10): 414 – 419.

Murugan K, Benelli G, Ayyappan S, Dinesh D, Panneerselvam C, Nicoletti M, Hwang JS, Mahesh Kumar P, Subramaniam J, Suresh U, 2015b. Toxicity of seaweed-synthesized silver nanoparticles against the filariasis vector *Culex quinquefasciatus* and its impact on predation efficiency of the cyclopoid crustacean *Mesocyclops longisetus*. *Parasitol. Res.*, 114(6): 2243 – 2253.

Murugan K, Benelli G, Panneerselvam C, Subramaniam J, Jeyalalitha T, Dinesh D, Nicoletti M, Hwang JS, Suresh U, Madhiyazhagan P, 2015a. *Cymbopogon citratus*-synthesized gold nanoparticles boost the predation efficiency of copepod *Mesocyclops aspericornis* against malaria and dengue mosquitoes. *Exp. Parasitol.*, 153: 129 – 138.

Murugan K, Nataraj D, Madhiyazhagan P, Sujitha V, Chandramohan B, Panneerselvam C, Dinesh D, Chandirasekar R, Kovendan K, Suresh U, Subramaniam J, Paulpandi M, Vadivalagan C, Rajaganesh R, Wei H, Syuhei B, Aziz AT, Alsalhi MS, Devanesan S, Nicoletti M, Canale A, Benelli G, 2016. Carbon and silver nanoparticles in the fight against the filariasis vector *Culex quinquefasciatus*: genotoxicity and impact on behavioral traits of non-target aquatic organisms. *Parasitol. Res.*, 115(3): 1071 – 1083.

Mysore K, Andrews E, Li P, Duman-Scheel M, 2014. Chitosan/siRNA nanoparticle targeting demonstrates a requirement for single-minded during larval and pupal olfactory system development of the vector mosquito *Aedes aegypti*. *BMC Dev. Biol.*, 14(1): e9.

Nair R, Varghese SH, Nair BG, Maekawa T, Yoshida Y, Kumar DS, 2010. Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant Sci.*, 179(3): 154 – 163.

Navarro E, Baun A, Behra R, Hartmann NB, Filser J, Miao AJ, Quigg A, Santschi PH, Sigg L, 2008. Environmental behaviour and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants and fungi. *Ecotoxicology*, 17: 372 – 386.

Nguyen MH, Lee JS, Hwang IC, Park HJ, 2014. Evaluation of penetration of nanocarriers into red pepper leaf using confocal laser scanning microscopy. *Crop Prot.*, 66: 61 – 66.

Ni HT, Zhang WB, Ding GZ, 2019. Effect of nanomaterials on plant gene expression and genotoxicity. *Chin. Agric. Sci. Bull.*, 35(12): 137 – 143. [倪洪涛, 张文彬, 丁广洲, 2019. 纳米材料对植物基因表达的影响及遗传毒性, 中国农学通报, 35(12): 137 – 143]

Peng XY, Hu Y, Wang YL, Xue F, Shen GM, Dong YK, He L, Qian K, 2019. Preparation of cyflumetofen nanocapsules and study on the controlled release performance and its field efficacy. *Pest Manag. Sci.*, 75(5): 1354 – 1360.

Prasad A, Astete CE, Bodoki AE, Windham M, Bodoki E, Sabliov CM, 2017. Zein nanoparticles uptake and translocation in hydroponically grown sugar cane plants. *J. Agric. Food Chem.*, 66(26): 6544 – 6551.

Rai M, Yadav A, Gade A, 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol. Adv.*, 27(1): 76 – 83.

Rao WH, Zhan YT, Chen SL, Xu ZY, Huang TZ, Hong XX, Zheng YL, Pan XH, Guan X, 2018. Flowerlike $Mg(OH)_2$ cross-nanosheets for controlling Cry1Ac protein loss: evaluation of insecticidal activity and biosecurity. *J. Agric. Food Chem.*, 66(14): 3651 – 3657.

Remédios C, Rosário F, Bastos V, 2012. Environmental nanoparticles interactions with plants: morphological, physiological, and genotoxic aspects. *J. Bot.*, 2012: 751686.

Rico CM, Majumdar S, Duarte-Gardea M, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL, 2011. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain. *J. Agric. Food Chem.*, 59(8): 3485 – 3498.

Rosenbauer EM, Wagner M, Musyanovych A, Landfester K, 2010.

Controlled release from polyurethane nanocapsules via pH-, UV-light- or temperature-induced stimuli. *Macromolecules*, 43(11): 5083–5093.

Sabry AKH, Ragaei M, 2018. Nanotechnology and Their Applications in Insect's Pest Control. In: Abd-Elsalam K, Prasad R eds. Nanobiotechnology Applications in Plant Protection. Nanotechnology in the Life Sciences. Springer, Cham. 1–28.

Saini P, Gopal M, Kumar R, Srivastava C, 2014. Development of pyridalyl nanocapsule suspension for efficient management of tomato fruit and shoot borer (*Helicoverpa armigera*). *J. Environ. Sci. Health B*, 49(5): 344–351.

Smith CJ, Shaw BJ, Handy RD, 2007. Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. *Aquat. Toxicol.*, 82(2): 94–109.

Song SJ, Wang YL, Xie J, Sun BH, Zhou NL, Shen H, Shen J, 2019. Carboxymethyl chitosan modified carbon nanoparticle for controlled emamectin benzoate delivery: improved solubility, pH-responsive release, and sustainable pest control. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11(37): 34258–34267.

Steffens C, Manzoli A, Oliveira JE, Leite FL, Correa DS, Herrmann PSP, 2014. Bio-inspired sensor for insect pheromone analysis based on polyaniline functionalized AFM cantilever sensor. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 191: 643–649.

Sun WJ, Ji WY, Hall JM, Hu QY, Wang C, Beisel CL, Gu Z, 2015. Self-assembled DNA nanoclews for the efficient delivery of CRISPR-Cas9 for genome editing. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54(41): 12029–12033.

Tong YJ, Wu Y, Zhao CY, Xu Y, Lu JQ, Xiang S, Zong FL, Wu XM, 2017. Polymeric nanoparticles as a metolachlor carrier: water-based formulation for hydrophobic pesticides and absorption by plants. *J. Agric. Food Chem.*, 65(34): 7371–7378.

Usenko CY, Harper SL, Tanguay RL, 2008. Fullerene C_{60} exposure elicits an oxidative stress response in embryonic zebrafish. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 229(1): 44–55.

Van NL, Ma CX, Shang JY, Rui YK, Liu ST, Xing BS, 2016. Effects of CuO nanoparticles on insecticidal activity and phytotoxicity in conventional and transgenic cotton. *Chemosphere*, 144: 661–670.

Wang AQ, Wang Y, Sun CJ, Wang CX, Cui B, Zhao X, Zeng ZH, Yao JW, Yang DS, Liu GQ, Cui HX, 2018. Fabrication, characterization, and biological activity of avermectin nano-delivery systems with different particle sizes. *Nanoscale Res. Lett.*, 13(1): e2.

Wang GD, Xiao YY, Xu HH, Hu PT, Liang WL, Xie LJ, Jia JL, 2018. Development of multifunctional avermectin poly (succinimide) nanoparticles to improve bioactivity and transportation in rice. *J. Agric. Food Chem.*, 66(43): 11244–11253.

Wang ZW, Gao X, Ma DJ, Zhong S, Liu XL, Xi Z, 2019. Nucleic acid pesticides – The new plant protection products with great potential. *Chin. J. Pestic. Sci.*, 21(5–6): 681–691. [王治文, 高翔, 马德君, 钟珊, 刘西莉, 席真, 2019. 核酸农药——极具潜力的新型植物保护产品. 农药学学报, 21(5–6): 681–691]

Wibowo D, Zhao CX, Peters BC, Middelberg APJ, 2014. Sustained release of fipronil insecticide *in vitro* and *in vivo* from biocompatible silica nanocapsules. *J. Agric. Food Chem.*, 62(52): 12504–12511.

Xie Y, Zhao JL, Wang CW, Yu AX, Liu N, Chen L, Lin F, Xu HH, 2016. Glycinergic-fipronil uptake is mediated by an amino acid carrier system and induces the expression of amino acid transporter genes in *Ricinus communis* seedlings. *J. Agric. Food Chem.*, 64(19): 3810–3818.

Yan S, Qian J, Cai C, Ma ZZ, Li JH, Yin MZ, Ren BY, Shen J, 2019. Spray method application of transdermal dsRNA delivery system for efficient gene silencing and pest control on soybean aphid *Aphis glycines*. *J. Pest Sci.*, 93(1): 449–459.

Yi Z, Hussain HI, Feng C, Sun D, She F, Rookes JE, Cahill DM, Kong L, 2015. Functionalized mesoporous silica nanoparticles with redox-responsive short-chain gatekeepers for agrochemical delivery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(18): 9937–9946.

Zhang DX, Li BX, Zhang XP, Zhang ZQ, Wang WC, Liu F, 2016. Phoxim microcapsules prepared with polyurea and urea-formaldehyde resins differ in photostability and insecticidal activity. *J. Agric. Food Chem.*, 64(14): 2841–2846.

Zhang H, Demirer GS, Zhang HL, Ye TZ, Goh NS, Aditham AJ, Cunningham FJ, Fan CH, Landry MP, 2019. DNA nanostructures coordinate gene silencing in mature plants. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 116(15): 7543–7548.

Zhang X, Zhang J, Zhu KY, 2010. Chitosan/double-stranded RNA nanoparticle-mediated RNA interference to silence chitin synthase genes through larval feeding in the African malaria mosquito (*Anopheles gambiae*). *Insect Mol. Biol.*, 19(5): 683–693.

Zhao KF, Hu J, Ma Y, Wu TY, Gao YX, Du FP, 2019. Topology-regulated pesticide retention on plant leaves through concave Janus carriers. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7(15): 13148–13156.

Zhao X, 2015. Pollen Mediated Transgenic Technology of Cotton by Magnetofection System Based on Fe_3O_4 Nanoparticles. PhD Dissertation, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing. [赵翔, 2015. 基于四氧化三铁纳米磁转化系统的花粉介导棉花转基因技术. 北京: 中国农业科学院博士学位论文]

Zhu ZJ, Wang H, Yan B, Zheng H, Jiang Y, Miranda OR, Rotello VM, Xing B, Vachet RW, 2012. Effect of surface charge on the uptake and distribution of gold nanoparticles in four plant species. *Environ. Sci. Technol.*, 46(22): 12391–12398.

(责任编辑: 赵利辉)